

RC過渡現象利用による充電エネルギーからのボルタ型電池の性能評価

著者	佐藤 正紀
雑誌名	日本歯科大学紀要．一般教育系
巻	30
ページ	123-129
発行年	2001-03-20
URL	http://doi.org/10.14983/00000539



RC 過渡現象利用による充電エネルギーからの ボルタ型電池の性能評価

Estimation of Properties of Volta Cells from Measurement of
Charged Energy by RC Transient Phenomena

歯学部 佐 藤 正 紀

Masanori SATO

The Nippon Dental University, Fujimi, Chiyoda-ku,
Tokyo, 102-8159, JAPAN

(2000 年 11 月 29 日 受理)

酸化還元反応の化学エネルギーが直接電気エネルギーに変換されるボルタ型電池には、電極上で生ずる現象に学習指導要領を越えた複雑な要素が含まれている場合もある¹⁾。しかし、電気化学の学習においては、多くの生徒を実験に参加させるための簡単かつ安価な実験教材として、この電池の作り方やその利用法が報告されている²⁾。上記電池に関するこれまでの指導内容は、主に起電力の測定を目的としたものが多く、放電時の特性や性能を対象としたものは比較的少ないように思える。放電によって得られる電気エネルギーは、放電電流とその時の電圧の積に放電持続時間をかけたものとして、実用電池の性能を評価する基準の一つになっている。

そこで本稿は製作する上で制約が少ない種々のボルタ型電池を構成し、それらを電源として、RC 直列回路のもとで得られる過渡期を含む充電エネルギーを比較検討した実験を報告する。

実験

試薬：硫酸，シュウ酸，酢酸，酢酸ナトリウム，炭酸水素ナトリウム，炭酸ナトリウム，

水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムおよびヨウ化カリウム等は市販品をそのまま使用し、それぞれ 0.25 mol/l に調整した。

器具：金-亜鉛電極（金：19.6 mm²，亜鉛：100 mm²），セル容器（100 ml ビーカー），電圧計（横河デジタルマルチメーター 7533-05），抵抗（17.7 kΩ），コンデンサ（2200 μF），マグネツクスターラ，ストップウォチ

測定方法：RC 直列回路（図 1）は起電力 E もとでキルヒホッフの第二法則を適用すれば次式が成立する。

$$Ri + 1/C \int idt = E \quad (1)$$

R ：抵抗， C ：コンデンサの電気容量， i ：電流， E ：直流電圧， t ：時間， S ：スイッチ

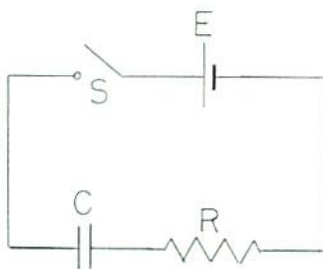


図 1

1 式は初期条件 $t = 0$ のとき，コンデンサ C に残留電荷がない状態でスイッチ S を投入すると，電流 i は時間の関数として次式で表される。

$$i = (E/R) \exp(-t/CR) \quad (2)$$

この電流により，抵抗とコンデンサの各々の端子間には次の電圧を生ずる。

$$V_R = E \exp(-t/CR)$$

$$V_C = E \{1 - \exp(-t/CR)\} \quad (3)$$

しかし，ボルタ型電池は出力電流とともに変化する内部抵抗が存在するため，直流起電力 E を一定に見なすことができず，2 式および 3 式はそのまま適用することができない。従って，本実験では RC 直列回路のコンデンサの端子電圧 V_C を直接測定する。この時のコンデンサへの充電電力 P と電流 i は， $P = V_C i$ ， $i = C(dV_C/dt)$ として表され，コンデンサへの充電エネルギー W は，

$$W = \int P dt = (CV_C^2)/2 \quad (4)$$

で表される。

本実験回路を図 2 に示す。

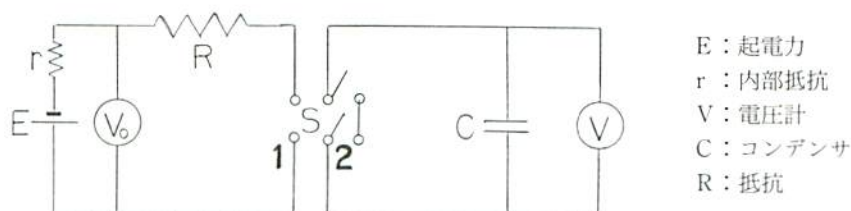


図 2

スイッチ S を 2 側に閉じて C の電荷を放電する。電圧計 V の指示がゼロになったことを確かめて S を開く。次に、S を 1 側に閉じる。同時に時間をストップウォッチで測定する。電圧計 V が 10 秒毎に示す値を記録する。測定時間は 6 分まで行った。この間の電圧測定が終了したら、直ちに S を開き電圧 V_0 を測定する。10 秒毎に得られた V_c から充電エネルギー $W = (CV_c^2)/2$ を求め、これを時間に対してプロットする。また、上記 V_c を時間に対してプロットした曲線からは、時刻 t での曲線の傾き $(\Delta V_c / \Delta t)_t$ とコンデンサ容量 C との積で電流値を知ることができる。

電解液は電極を浸漬後、室温のもとマグネチックスターラーで測定終了までかくはんをおこなった。

結果と考察

図 3～図 12 は各電解液のもとで Au-Zn 電極によって測定した、充電エネルギー (Joule) と時間 (秒) の関係を表す。

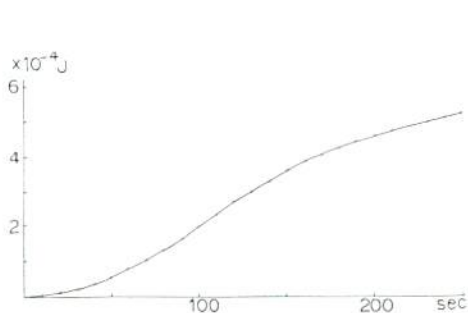


図 3 NaCl 溶液

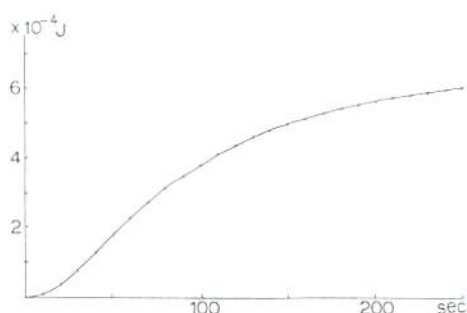


図 4 KCl 溶液

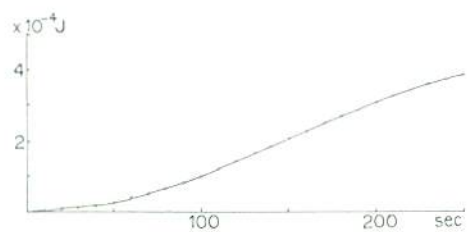


図5 KI 溶液

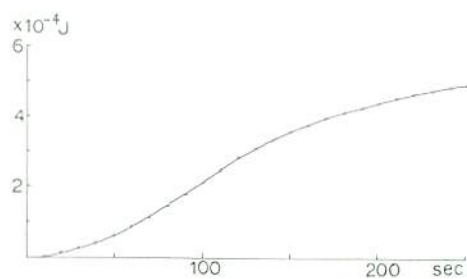
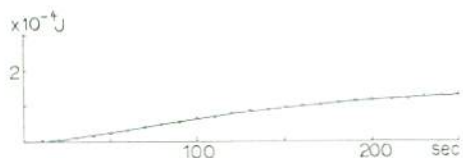
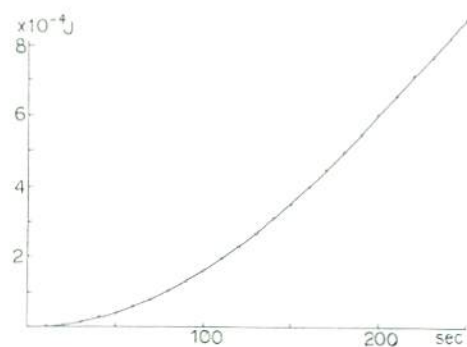
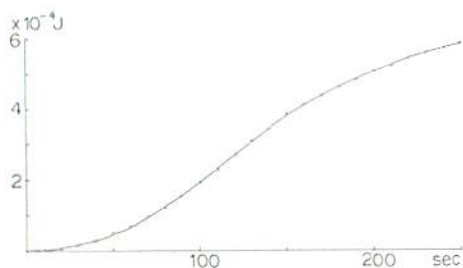
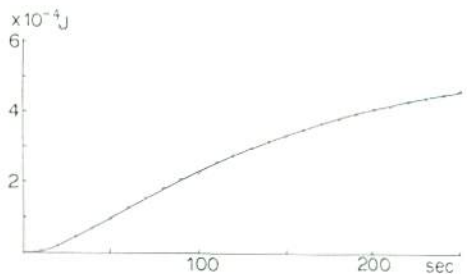
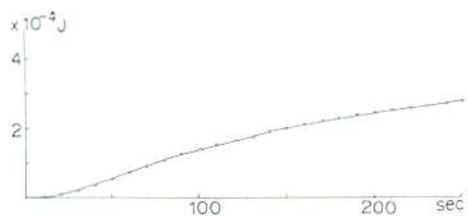
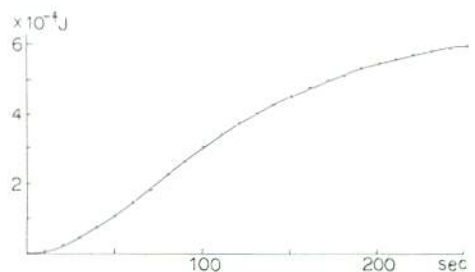
図6 NaHCO₃ 溶液図7 Na₂CO₃ 溶液

図8 NaOH 溶液

図9 CH₃COONa 溶液図10 CH₃COOH 溶液図11 (COOH)₂ 溶液図12 H₂SO₄ 溶液

コンデンサ(C)に電圧を加えると、初期におけるCの電圧はゼロであり、見かけ上Cの抵抗がゼロのような性質を示す。すなわち*i*は最大を得る。この間は外部抵抗でエネルギーを消費する。始動直後の充電エネルギーについては、過渡状態の変化の速さを表わす時定数($CR=T$ 秒)を適用した。また、時刻 *T* 秒における *W*-*t* 曲線の $(\Delta W/\Delta t)_{t=T}$ を初動電力として表1に記した。

コンデンサは誘電体の分極による電界が限界に達したとき、電流はゼロになりCの電気抵抗が見かけ上無限大になった性質を示す。この状態は*t*無限大における*W*に相当する。上記状態は2式において*i*/(*E/R*)が1%以下を示す時で、実用的には過渡状態が終わったものと見なせる。そこで時定数の4.5倍(4.5*T*)を設定し、この時刻での*W*および*P*をそれぞれ表1に記した。さらに、同表には6分時のコンデンサの端子電圧*V_c*と開回路電圧*V_o*を記した。

電解液	T秒と4.5T秒の 充電エネルギー		T秒と4.5T秒の 電力($\Delta W/\Delta t$) _{<i>t</i>}		6分時の <i>V_c</i> mV	開回路電圧 <i>V_o</i> mV
	T	4.5T	T	4.5T		
NaCl	35	416	1.8	2.8	730	879
KCl	127	536	5.1	1.2	777	889
KI	17	260	0.92	2.2	674	1095
NaHCO ₃	42	409	2.2	1.7	710	830
Na ₂ CO ₃	16	107	0.74	0.42	374	488
NaOH	28	479	1.4	5.4	1054	1245
CH ₃ COONa	31	452	1.8	2.6	793	968
CH ₃ COOH	69	376	2.7	1.4	698	919
(COOH) ₂	38	223	1.6	0.94	541	670
H ₂ SO ₄	73	508	3.4	1.9	783	940

表1 充電エネルギー×10⁻⁶Joule 電力×10⁻⁶Wat

NaCl 電解液セル(図3) 本充電曲線は始動期(時定数=*T* 秒)付近から、顕著な充電エネルギー(充電量)が観測された。その後4.5*T* 付近からは同曲線の増加率が徐々に減少していることが認められる。また、本曲線は時刻 *T* および4.5*T* の各々の充電量値を結ぶほぼ中央に変曲点をもつ過渡充電状態を示した。

KCl 電解液セル(図4) 本充電曲線は過渡初期に得られる充電量が大きく、特に、時刻 *T* の充電増加率(表1)は最大値を示した。また、同曲線の4.5*T* の増加率は減少域に達していることが分かる。本セルは6分時の*V_c*と開回路電圧*V_o*の比(*V_c*/*V_o*)が87%になることから、過渡期間が短く放電性能は良いものと考えられる。

KI 電解液セル(図5) 本セルは大きい開回路電圧 V_o を示したが、時刻 T の充電量は極めて小さい。充電曲線の増加率は 4.5 T 以後もほぼ一定値を示すが、6 分時の電圧 V_c と開回路電圧 V_o との比は 62 % である。すなわち、本セルは高電流域および低電流域とも内部抵抗が大きく、放電特性は低いものと考えられる。

NaHCO_3 電解液セル(図6) 始動期(T)の充電増加率は $2.2 \times 10^{-6} \text{ Wat}$ 観測された。4.5 T の同増加率は減少域になり、6 分時の電圧 V_c は開回路電圧 V_o の 86 % に達する。 V_o は大きくないが放電特性は比較的良好なセルと考えられる。

Na_2CO_3 電解セル(図7) 本セルの開回路電圧は 488 mV を示し、この電圧は今回扱ったセルの中で最も低い。従って、時刻 T および 4.5 T の充電量とも他のセルと比べ著しく小さい。本電解液の成分は前セル(図6)と類似しているが、放電特性は大きな相違が認められた。

NaOH 電解液セル(図8) 本充電曲線は時刻 T および 4.5 T 間の充電量が著しく大きい。また、4.5 T 以後も大きな充電増加率を維持し、6 分時の V_c は 1054 mV に達する。同電圧は開回路電圧 V_o の 85 % を示す。過渡時間は長いが放電特性は良好なセルと考えられる。

CH_3COONa 電解液セル(図9) 開回路電圧 V_o は比較的大きいセルである。同電圧に対し時刻 T および 4.5 T の充電量はやや小さいが、6 分時の放電圧率 (V_c/V_o) は 82 % に達する。また、時刻 T と 4.5 T のそれぞれの電力 ($\Delta W/\Delta t$) を比べた場合、わずかに後者(低電流域)が大きいことから、低電流域における内部抵抗の急激な増加が起これにくいものと考えられる。

CH_3COOH 電解液セル(図10) 初動時(T)の充電量は比較的大きく、4.5 T 付近から事実上過渡終了期に類似する曲線になる。また、6 分時の電圧 V_c は開回路電圧 V_o の 76 % である。すなわち、低電流域の内部抵抗が大きいセルであると見なせる。

$(\text{COOH})_2$ 電解液セル(図11) 時刻 T から 4.5 T の過渡期に得られる充電量は少ない。開回路電圧 V_o も小さく、放電特性は低いものと考えられる。

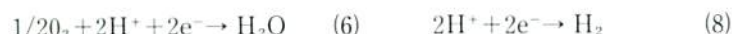
H_2SO_4 電解液セル(図12) 過渡初期(T)の充電量は大きい値を示した。また、時刻 4.5 T には $5 \times 10^{-4} \text{ J}$ を示すとともに、6 分時の放電圧率 (V_c/V_o) が 87 % に達することから、放電特性は良好なセルであると考えられる。

表1に示した時定数 T (CR=40 秒)の充電エネルギーは、3 式の E に各電解液セルで観測した V_o (表3) を代入し得られた V_c から求めた充電エネルギー W (4 式) と比較した結果、著しく低い起電力をもつ Na_2CO_3 を除き、各セルの示した V_o の大きさとの比例関係はほとんど認められなかった。このことは各電解液がもつ最大電流域での内部抵抗の大き

さの違いによるものと考えられる。すなわち、NaOH や KI は大きな V_0 を示すが最大電流域の内部抵抗は大きいことが分かる。また、時刻 4.5 T の曲線の形態から、NaOH は最も大きな過渡状態を示すが、他の電解液はおおむね過渡期の収束域に向かう傾向を示している。

本実験でコンデンサ端子電圧の測定を行う際、電圧変化の遅い方が読み取りやすく、そのためにはコンデンサの電気容量を大きくする必要がある。しかし、その結果過渡期間が長くなり測定に時間がかかる。許された授業時間内に多種類のボルタ型セルについて、生徒に実験を行わせる場合には、回路に設定するコンデンサの電気容量や外部抵抗の大きさの選定が重要になる。

電極反応として亜鉛板上では、(5)が本実験で取り扱った全電解溶液で生じると見なされる。一方、金板上では(6)、(7)の反応が中性または塩基性溶液で、(8)の反応が酸性溶液で主として生じるものと見なせる。従って、セルの起電力および放電現象は電解質溶液のイオン種や同溶液内の溶存酸素量と水素イオン濃度に依存し、先述したようにボルタ型電池は一見やさしいようではあるが複雑な要素を含んでいる。



謝辞

本研究を行うに当り適切なるご指導を賜りました薩摩林貞美教授および傘孝之助教授に感謝の意を表します。

文献

- 1) 坪村宏, 化学と教育 45, 10 (1998)
- 2) 片江安巳, 小川仁美, 化学と教育 38, 4, 36 (1990)